

die bei der Monosubstitution rein hervortritt zu unterscheiden von einem Symmetrieeffekt b), der vom elektrochemischen Charakter der Substituenten gar nicht, dagegen um so mehr von dessen Masse abhängt. *Bernoulli* und *Wege*<sup>1)</sup> haben diesen von ihnen an der Diallylmalonsäure zuerst aufgefundenen Effekt b) als wachsende dynamische Stabilisierung des Molekelkreisels gedeutet. Der Befund an den beiden Dihalogenmalonsäuren bestätigt diese Auffassung aufs Beste.

Basel, Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität.

---

## Die Herstellung von Nitroanisol aus Nitrochlorbenzol

von

A. V. Blom.

(3. XI. 21.)

Erhitzt man o- oder p-Nitrochlorbenzol bei Gegenwart von freiem Alkali mit Methylalkohol, so wird das Chloratom gegen die Methoxylgruppe ausgetauscht. Die Reaktion verläuft wie die Phenetolbildung, über deren Mechanismus wir früher<sup>2)</sup> berichtet haben. Die dort geschilderte Untersuchungsmethode lässt sich auf die Anisolbildung ohne weiteres übertragen. Für alle Einzelheiten der Methodik und der Bezeichnungsweise wird auf jene Publikation verwiesen.

Eine Reihe von Vorversuchen liess erkennen, dass die Reduktionswirkung des Methylalkoholates auf die Nitrogruppe sich erst oberhalb 70° entfaltet, wie wir das bereits beim Äthylalkoholat festgestellt haben. Arbeitet man also unter gewöhnlichem Druck, so kann die Bildung von Azoxyverbindungen vernachlässigt werden, selbst wenn man das Reaktionsgemisch bis zum Sieden erhitzt.

<sup>1)</sup> l. c. 530.

<sup>2)</sup> Helv. 4, 297 (1921).

### Experimentelle Daten.

15,75 gr Nitrochlorbenzol wurden in 155,5 cm<sup>3</sup> warmem Methylalkohol, 5,62 gr reines Kaliumhydroxyd in 44,5 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. Nach dem Vermischen beider Lösungen liess man rückfliessend kochen.

Totalvolumen 200 cm<sup>3</sup>,  
molare Konz. 0,50,  
Tittersumme 25,0 cm<sup>3</sup>

Von Zeit zu Zeit wurden 5 cm<sup>3</sup>-Proben heiss gezogen und sofort mit kaltem Wasser verdünnt. Die Titration mit 0,1-n. Salpetersäure unter Verwendung von Phenolphthalein-, Brillantgelb- resp. Kongo-papier ergab die Titer: **Ph**, **Br** resp. **Ko**. Die genau neutralisierte Lösung diente, nach Zusatz von etwas Kaliumchromatlösung, zur Feststellung des Chlorgehaltes nach *Mohr* (**Ag**-titer).

Der Ph-titer wurde mit der Korrektionszahl  $-2$  versehen, die wir in einer früheren Abhandlung abgeleitet haben<sup>1)</sup>.

Der Ag-titer ist von der Äther- und Phenolbildung allein abhängig. Der Ko-titer wird durch die Äther- und Azoxybildung beeinflusst. Der Ph-titer gibt ein Mass für die Summe aller drei Reaktionen. Kann man die Reduktionswirkung des Alkoholates vernachlässigen, so ist die Differenz der beiden Alkalinitätstiter proportional der Phenolkonzentration. Wir haben früher<sup>2)</sup> die empirische Formel aufgestellt:

$$4,3[\text{Ko} - (\text{Ph} + 2)] = \% \text{ Nitrophenol.}$$

#### Versuch 1. p-Nitrochlorbenzol.

t	0,1-n. HNO <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>			AgNO <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	Nitrophenol Azoxy		Prozentgehalt	
	Ph	Br	Ko		Ko-(Ph+2)	Ag+Ph+2	KCl (Ag)	KOH (Ko)
0	22,9	23,6	24,9	0,3	—	—	—	—
2	—	16,0	16,9	8,3	—	—	33	68
6	8,1	8,7	9,1	14,9	0	25,0	60	36
9	6,4	6,9	8,1	17,3	0	25,7	69	32
23	2,9	3,5	4,5	21,0	0,4	25,9	84	18
48	1,4	1,9	3,7	22,2	0,5	25,6	88	15

Ausbeute: p-Nitroanisol 86% + p-Nitrophenol 2%; kein Dichlorazoxybenzol. Kontrolltitrierung der Endlauge: 93% KCl.

Anfängliche Tittersumme: (Ko + Ag) = 25,2 (statt 25).

Nitrophenol berechnet:  $4,3 [\text{Ko} - (\text{Ph} + 2)] = 2,1\%$ .

<sup>1)</sup> Helv. 4, 512 (1921).

<sup>2)</sup> l. c. 513.

**Versuche 2 und 3.**  
o-Nitrochlorbenzol.

t	0,1-n. HNO <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>			AgNO <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	Nitrophenol Ko-(Ph + 2)	Azoxy Ag + Ph + 2	Prozentgehalt	
	Ph	Br	Ko				KCl (Ag)	KOH (Ko)
0	23,4	24,2	25,1	0,2	—	—	—	—
3	19,6	19,9	20,7	4,6	—	26,2	19	83
8	13,7	15,3	16,0	9,4	0,3	25,1	38	64
23	7,1	7,8	9,3	14,8	0,2	23,9	59	37
32	5,5	6,7	8,4	—	0,9	—	—	33
51	3,6	4,6	6,8	18,8	1,2	24,4	75	27
95	0,9	2,2	5,1	20,0	2,2	22,9 ?	80	20

Ausbeute: o-Nitroanisol 84 % + o-Nitrophenol 3,6 %; kein Dichlorazoxybenzol.  
Kontrolltitrierung der Endlauge 86,4 % KCl.  
Anfängliche Titerumme: (Ko + Ag) = 25,3 (statt 25).

t	0,1-n. HNO <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>		AgNO <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	Nitrophenol Ko-(Ph + 2)	Azoxy Ag + Ph + 2	Prozentgehalt	
	Ph	Ko				KCl (Ag)	KOH (Ko)
0	23,8	26,1	0,4	0,3	—	—	—
4	16,3	19,7	7,2	1,4	25,5	29	79
22	7,0	10,2	16,1	1,2	25,1	64	41
52	3,8	6,8	19,2	1,0	25,0	77	27
75	2,0	5,9	21,1	1,9	25,1	84	24
99	1,5	5,5	21,9	2,0	25,4	87	22

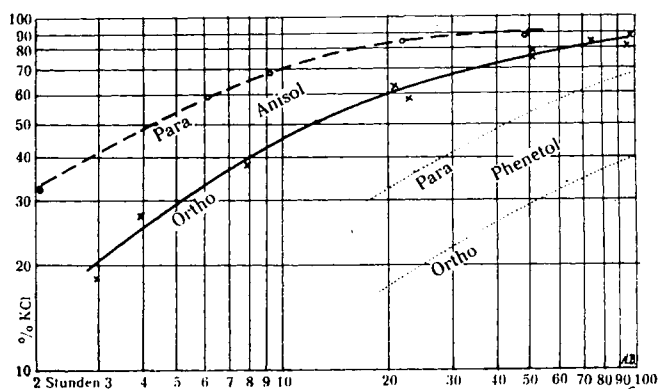


Fig. 1.

Die Messungsergebnisse lassen sich wiederum am besten in einem logarithmischen Koordinatensystem graphisch darstellen. Fig. 1 zeigt die Zunahme von Chlorionen im Reaktionsgemisch; die Abszissen entsprechen der Summe von jeweiligen vorhandenem Nitroanisol und Nitrophenol. Die Hälfte des angewandten p-Nitrochlorbenzols ist bereits nach vier Stunden umgesetzt, während die Orthoverbindung etwa 13 Stunden braucht. Die Äthylierung bei 70° unter ähnlichen Konzentrationsverhältnissen erfordert 44 resp. 155 Stunden.

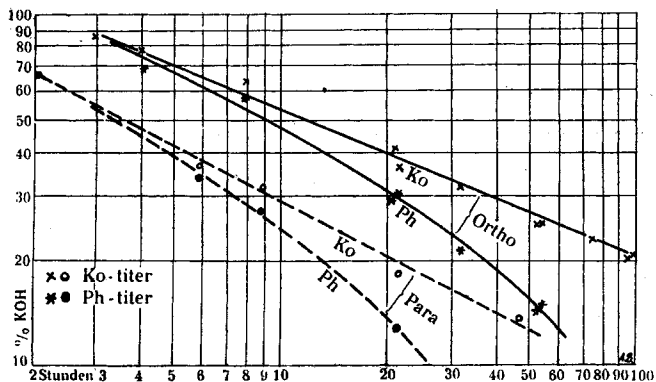


Fig. 2.

Fig. 2 stellt die Abnahme der Alkalinitätstiter dar. Der von je zwei zusammengehörigen Ko- und Ph-Kurven eingeschlossene Bezirk ist ein Mass für das gebildete Nitrophenol. Im logarithmischen Schaubild sind diese beiden Areale einander kongruent, woraus man schliessen darf, dass beide isomeren Nitrophenole demselben Bildungsgesetz unterliegen. Die Ausbeute an diesem Nebenprodukt scheint vorzugsweise eine Zeitfunktion zu sein. Da bei der Paraverbindung das Gleichgewicht rascher erreicht wird (bei ca. 30 Stunden, gegen 100 Stunden beim Orthoderivat), so muss die Phenolbildung früher zum Stehen kommen. Der sterische Einfluss der Nitrogruppe ist für diese Nebenreaktion von geringer Bedeutung.

Aus den drei mitgeteilten Versuchen ergibt sich eine Bestätigung der früher<sup>1)</sup> berechneten Korrektionszahl für den Ph-titer. Die Nulltiterdifferenzen (Ko — Ph) betragen:

Versuch	(Ko — Ph)
1	2,0
2	1,7
3	2,3
Mitte	2,0

<sup>1)</sup> Helv. 4, 513 (1921).

Beim Versuch 2 sollte nach dem Verlauf der Titerkurven eine geringfügige Bildung von Dichlorazoxybenzol stattgefunden haben (Sinken der Titer-summe). Beim Parallelversuch 3 sind die Titer-summen dagegen konstant. Wir haben dieselbe Erscheinung bei den Äthylierungsversuchen auch häufig beobachtet, ohne eine sichere Erklärung dafür geben zu können.

### Kinetik der Reaktionen.

Aus Fig. 1 können wir die ausgeglichenen Werte für gebildetes Kaliumchlorid ablesen; wir setzen die daraus berechneten Reaktionskonstanten II. und III. Ordnung daneben:

t	Paranitrochlorbenzol		Orthonitrochlorbenzol		
	% KCl	$10^4 \cdot k_2$	% KCl	$10^4 \cdot k_2$	$10^4 \cdot k_3$
5	54	23	29	8,2	0,10
10	70	23	45	8,2	0,11
15	77	22	53	7,5	0,12
20	83	24	60	7,5	0,15
50	91	20	76	6,3	0,16
100	92	12	86	6,1	0,25

Beim p-Nitrochlorbenzol findet somit eine Reaktion II. Ordnung statt ( $k_2 = 23 \cdot 10^{-4}$ ), bis nach 20 Stunden über 80 % umgesetzt sind. Die Orthoverbindung reagiert nicht nach einer bestimmten Ordnung. Wahrscheinlich ist die stärkere Phenolbildung schuld an der Anomalie.

Die entsprechenden Konstanten für die Phenetole findet man auf S. 317 dieses Jahrganges. Dort hat sich in der Tabelle ein Druckfehler eingeschlichen. In der vorletzten Spalte der Tabelle muss die Überschrift heißen:  $10^4 \cdot k_3$  statt  $10^4 \cdot k_2$ .

Nach der Formel

$$X = \frac{10^4 \cdot k_2 \cdot t}{1 + 100 \cdot k_2 \cdot t} \quad \% \text{ KCl}$$

kann man beim p-Nitrochlorbenzol die Umsetzung für jeden beliebigen Zeitpunkt vorausberechnen. Für den Versuch 1 erhalten wir folgende Zusammenstellung:

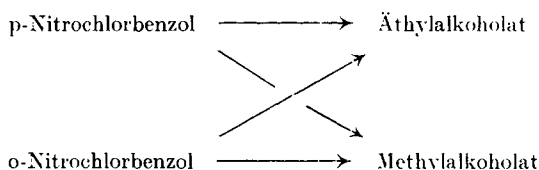
t	Umsetzung %	
	berechnet	gefunden
6	58	60
9	67	69
23	84	84
48	92	88

Die Übereinstimmung ist gut, wenn man die Versuchsfehlergrenzen berücksichtigt.

Für die Orthoverbindung lässt sich leider kein so einfaches mathematisches Modell des Vorganges aufstellen; man muss schon seine Zuflucht zur graphischen Interpolation nehmen.

### Schluss.

Die Umsetzung der beiden reaktionsfähigen Nitrochlorbenzole mit Alkoholaten ist studiert worden. Die Komponenten waren



Die Methodik der Untersuchung bestand in einer Kombination von verschiedenen Titrationsen. Es gelang, die Bildungsgeschwindigkeit jedes einzelnen Reaktionsteilnehmers messend zu verfolgen.

Unterhalb 70° ist die Reduktionswirkung intermediär gebildeten Alkoholates gering; sie kann praktisch vernachlässigt werden. Die Zustandsdiagramme können dann durch die Fig. 3 und 4 wiedergegeben werden. Sie gelten für die molare Konzentration 0,50.

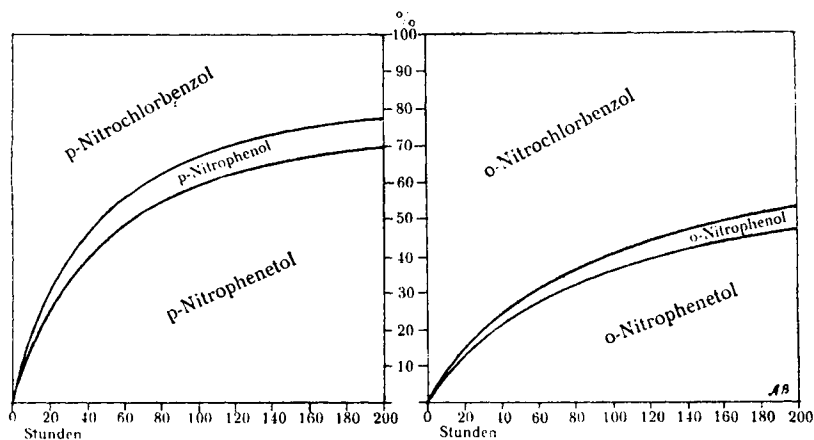


Fig. 3.

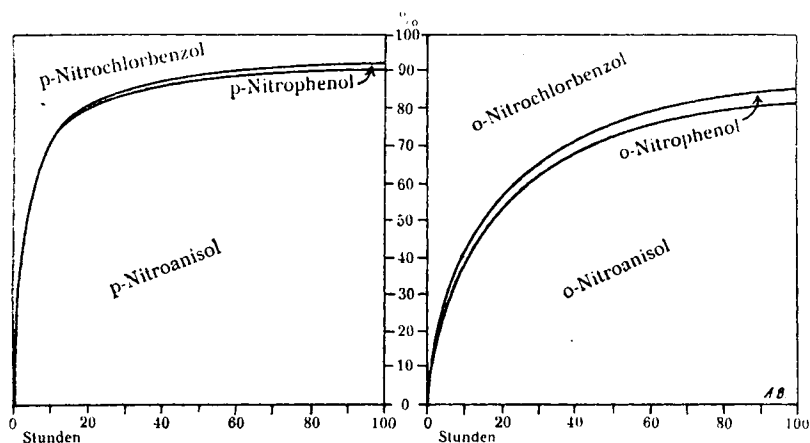


Fig. 4.

Die Ausbeuten an Nitrophenoläther und die Umsetzungsgeschwindigkeiten sind nicht bloss von Temperatur und Zeit, sondern auch von der Menge und der Zusammensetzung des Lösungsmediums abhängig. Beschleunigende Faktoren vergrössern die Ausbeute an Äther, sofern sie nicht gleichzeitig die Nebenreaktionen auch fördern. Günstig wirken in diesem Sinne hohe Alkoholkonzentration und ein Minimum an Lösungsmittel. Temperaturerhöhung über  $70^{\circ}$  und grosser Alkaliüberschuss wirken wegen der vermehrten Bildung von Dichlorazoxybenzol resp. Nitrophenol eher schädigend.

Die Verseifung bereits gebildeten Äthers kommt praktisch nicht zur Geltung. Das gesamte Alkali darf daher unbedenklich von Anfang an zugesetzt werden. Damit sind die günstigsten Bedingungen für diese Reaktionen festgelegt.

Södertälje, Oktober 1921.